

## HIGH-HARDNESS AND HIGH-STRENGTH SINTERED COMPACT

**Patent number:** JP2000226262  
**Publication date:** 2000-08-15  
**Inventor:** KUKINO AKIRA; FUKAYA TOMOHIRO; SHIRAISHI JUNICHI; NAKAI TETSUO  
**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** C04B35/583; C22C29/16  
- **european:**  
**Application number:** JP19990345487 19991203  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP2000226262

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high-pressure phase-type boron nitride-based sintered compact excellent in both mechanical strength and toughness.

**SOLUTION:** This sintered compact comprises hard grains obtained by covering high-pressure-type boron nitride grains with a coating layer and a binding phase integrating itself with these hard grains, wherein the coating layer is made from at least one kind of starting material selected from nitrides and borides of Ti, Zr and Hf and solid solutions thereof, having a thickness of 0.09-2  $\mu$ m on average. The stock composition of the binding phase comprises 0.5-40 wt.% of at least one kind selected from Al, iron series elements, and nitrides and borides thereof, <5 wt.% of oxide(s) thereof, and the rest of at least one kind selected from nitrides and borides of Ti, Zr, Hf and Ta with inevitable impurities, and the hard grains accounts for 10-99 wt.% of the total stock before sintered.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-226262

(P2000-226262A)

(43)公開日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 4 B 35/583  
C 2 2 C 29/16

識別記号

F I  
C 0 4 B 35/58  
C 2 2 C 29/16

テマコト<sup>\*</sup>(参考)  
1 0 3 H  
A  
C  
D

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-345487

(22)出願日 平成11年12月3日(1999.12.3)

(31)優先権主張番号 特願平10-346208

(32)優先日 平成10年12月4日(1998.12.4)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 久木野 晓

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 深谷 朋弘

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 100100147

弁理士 山野 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高硬度高強度焼結体

(57)【要約】

【課題】 強度と韌性に優れた高圧相型窒化硼素基焼結  
体を提供する。

【解決手段】 高圧型窒化硼素粒子を被覆層で覆った硬  
質粒子と、この硬質粒子を一体化する結合相とを有す  
る。この被覆層は、Ti, Zr, Hfの窒化物、硼化物、これ  
らの固溶体の少なくとも1種を出発原料とし、平均0.09  
 $\mu\text{m}$ 以上2 $\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する。結合相の原料組成  
は、Al, 鉄族元素およびこれらの窒化物、硼化物のうち  
1種以上を0.5重量%以上40重量%以下と、これらの酸化  
物を5重量%未満含有し、残部がTi, Zr, Hf, Taの窒化  
物、硼化物のうち1種以上と不可避不純物からなる。そ  
して、焼結前の原料全体に占める硬質粒子の割合が10重  
量%以上99重量%以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高圧型窒化硼素粒子を被覆層で覆った硬質粒子と、この硬質粒子を一体化する結合相とを焼結した高硬度高強度焼結体であって、

前記被覆層は、Ti, Zr, Hfの窒化物、硼化物、これらの固溶体の少なくとも1種を出発原料とし、平均 $0.09\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の厚さを有し、

前記結合相の原料組成は、Al、鉄族元素およびこれらの窒化物、硼化物のうち1種以上を0.5重量%以上40重量%以下と、これらの酸化物を5重量%未満含有し、残部がTi, Zr, Hf, Taの窒化物、硼化物のうち1種以上と不可避不純物からなり、

焼結前の原料全体に占める硬質粒子の割合が10重量%以上99重量%以下であることを特徴とする高硬度高強度焼結体。

【請求項2】 高圧相型窒化硼素を40体積%以上80体積%以下含有する請求項1に記載の高硬度高強度焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高圧相型窒化硼素基焼結体に関するものである。特に、耐摩耗性および耐欠損性に優れ、フライス工具およびエンドミル工具に代表される切削工具用に最適な高圧相型窒化硼素基焼結体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、立方晶窒化硼素(cBN)やウルツ鉱型窒化硼素(wBN)などの高圧相型窒化硼素と、連続した結合相とからなる焼結体は、硬度が高く鉄との反応性が低いため耐摩耗性がよく、焼入鋼などの切削に利用されている。この種の焼結体の強度・韌性をより向上させるため、①結合材の強度を向上させる、②結合材と高圧相型窒化硼素との結合強度を上げる、といった方法が提案されてきた。

【0003】例えば、特許第140223号(特開昭58-60679号公報)には、Ti, HfおよびSiの1種または2種以上の窒化物:5~40重量%、Al, ZrおよびYの1種または2種以上の酸化物:5~35重量%を含有し、残りが立方晶窒化硼素と不可避不純物からなる組成を有し、かつ立方晶窒化硼素が体積割合で40から90%を占めるとともに、上記窒化物が立方晶窒化硼素を0.1~2μmの平均層厚で包囲した組織を有する窒化硼素基超高圧焼結材料が開示されている(従来技術1)。

【0004】また、特開平5-186844号公報には、立方晶窒化ホウ素及び/又はウルツ鉱型窒化ホウ素からなる硬質相の粒子表面がTi, Zr, Hf, Mo, Al, Siの窒化物、ホウ化物およびこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の单層又は多層の被膜で囲繞された複合硬質層を10体積%以上含有した焼結体が開示されている。この被膜の平均層厚さは5~900Åである(従来技術2)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、高圧相型窒化硼素は高硬度である反面、特定の面で弱いという特徴を持ち、ある方向ではせん断強度・韌性ともに低い物質である。そのため、結合材の強度、または結合材と高圧相型窒化硼素の結合強度を下げずに高圧相型窒化硼素粒子自体の強度・韌性を高めることは容易ではなかった。

【0006】「従来技術1」によると、高圧相型窒化硼素粒子表面に窒化物を被覆し、同粒子と結合相がうまく密着しないことから生じるボイドを防ぎ、韌性のみならず耐摩耗性が向上するとある。しかし、結合相の主成分として反応性の低いAlなどの酸化物が含まれているため被覆された粒子と結合相の結合強度が弱くなり、全体として焼結体の韌性はそれほど向上していなかった。

【0007】「従来技術2」によると、高圧相型窒化硼素粒子を覆う被膜の厚みを特許第140223号で開示されている厚みよりも薄くして被覆された膜内の欠陥を少なくし、ホットプレス法(HP)、熱間静水圧処理法(HIP)で焼結することにより耐摩耗性、耐欠損性、韌性、耐衝撃性を高めるとある。しかし、被覆層の厚みが薄すぎて高圧相型窒化硼素粒子の強度・韌性向上効果は不十分であった。

【0008】従って、本発明の主目的は、強度と韌性の双方に優れた高圧相型窒化硼素基焼結体を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは以上の経緯をふまえ、高圧相型窒化硼素粒子の強度・韌性を高めるべく研究を行った結果、高圧相型窒化硼素を所定の被覆層で覆うことにより、高圧相型窒化硼素粒子に圧縮応力がかかり、高圧相型窒化硼素粒子の強度・韌性を向上できるという見を得た。

【0010】すなわち、本発明焼結体は、高圧型窒化硼素粒子を被覆層で覆った硬質粒子と、この硬質粒子を一体化する結合相とを有する高硬度高強度焼結体である。この被覆層は、Ti, Zr, Hfの窒化物、硼化物、これらの固溶体の少なくとも1種を出発原料とし、平均 $0.09\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する。また、結合相の原料組成は、Al、鉄族元素およびこれらの窒化物、硼化物のうち1種以上を0.5重量%以上40重量%以下と、これらの酸化物を5重量%未満含有し、残部がTi, Zr, Hf, Taの窒化物、硼化物のうち1種以上と不可避不純物からなる。そして、焼結前の原料全体に占める硬質粒子の割合が10重量%以上99重量%以下であることを特徴とする。

【0011】ここで、高圧相型窒化硼素にはcBNおよびwBNが含まれる。そのうち、特にcBNが望ましい。高圧相型窒化硼素の平均粒子径は、0.1~10μmの範囲が多い。また、高圧相型窒化硼素の含有量は40体積%以上80体積%以下が好ましい。上記被覆層の形成は、化学気相合成法(CVD)、物理気相合成法(PVD)、無電解めっき

などを利用することができる。そして、この被覆された高圧相型窒化硼素粒子を結合相原料と従来の粉末冶金法等によって混合し、焼結工程にプラズマ焼結装置、ホットプレス装置、超高压焼結装置などを利用することで、本発明焼結体を得ることができる。

【0012】本発明の焼結体は、高圧相型窒化硼素粒子が高圧相型窒化硼素よりも熱膨張係数が大きい被覆層に覆われているため、焼結終了後室温まで降温する際に高圧相型窒化硼素粒子に圧縮応力がかかり、同粒子の強度・韌性を高めることができる。そして、最適な組成の結合相は被覆された高圧相型窒化硼素粒子と結合相との結合強度も高めることができ、全体として優れた強度・韌性の焼結体を得ることができる。

【0013】本発明の主な構成における限定理由を以下に述べる。高圧相型窒化硼素は、焼結前にTi, Zr, Hf、これらの窒化物、硼化物およびこれらとの固溶体で被覆する。その後、この被覆層は焼結中に結合材もしくは高圧相型窒化硼素と拡散・反応するため、焼結後、高圧相型窒化硼素はTi, Zr, Hf, Taの窒化物、硼化物、これらの固溶体および相互分散組織の1種以上に囲まれ、降温時の被膜による熱応力により圧縮応力がかけられる。高圧相型窒化硼素を囲んだ組織の平均厚さが、 $0.09\mu\text{m}$ 以下であると、降温時の被覆層が高圧相型窒化硼素粒子に与える圧縮応力が小さくなるため、高圧相型窒化硼素粒子の強度・韌性向上効果が不十分となる。逆に、 $2\mu\text{m}$ 以上であると硬質粒子と結合相の結合強度が低下するため、焼結体全体として強度が低下する。

【0014】Al、鉄族元素、これらの窒化物および硼化物は、硬質粒子（前記被覆層を有する高圧相型窒化硼素粒子）と結合相との結合強度を高める効果がある反面、多量に含むと耐摩耗性を低下させるおそれがある。0.5

重量%未満では結合強度を高める効果が期待できず、40重量%を超えると耐摩耗性が低下するため好ましくない。

【0015】一方、原料中もしくは製造中に生成する不純物として含まれるAl、鉄族元素の酸化物は、結合強度を高める効果がより小さいため、5重量%未満とした。つまり、酸化物の少ない結合相で硬質粒子と結合相の強度を向上させ、焼結体の強度、韌性を改善する。

【0016】さらに、焼結体中の高圧相型窒化硼素の含有率が40~80体積%であると、高硬度かつ高強度となるため、より好ましい。そして、焼結前の原料全体に占める硬質粒子の割合を10重量%以上99重量%以下としたのは、10重量%未満では高硬度焼結体の特性が失われ、99重量%を超えると結合相の量が少なくなり、結合強度が不足して性能が落ちるためである。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】（実施例1）公知のPVD装置（スパッタリング装置）を用いて市販の平均粒子径が $2\mu\text{m}$ の立方晶窒化硼素の表面に表1、2に示した組成の被覆層を形成した。この硬質粒子粉末をX線回折法、EPMA（Electron Probe Micro analyzer）などの物理分析法、ガス分析などの化学分析法によって組成の同定を行い、目標の組成となっていることを確認した。

【0018】この硬質粒子粉末と表1、2に示す結合相粉末をよく混合して完粉を作製し、ベルト型超高压装置を用いて5GPa、1300°Cで30分焼結した。この後、X線回折法（XRD）によって焼結体組成を同定した。その結果も表1、2に示す。

#### 【0019】

#### 【表1】

区分	No.	出発原料				焼結体	
		硬質粒子（被覆 cBN 粉末）			結合相 (完分中の wt%)	cBN 含有率 (vol%)	XRD 同定化合物 (cBN を除く)
		被覆 材質	被覆 層厚 (nm)	完粉中の硬質 粒子の wt%			
比較例	1	TiN	90	48	Al(0.3), TiN(46.7), TiB <sub>2</sub> (5)	50	TiN, TiB <sub>2</sub> ,
実施例	2	TiN	90	52	Al(12), TiN(31), TiB <sub>2</sub> (5)	50	TiN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub> , AlN
	3	TiN	90	56	Al(20), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3), TiN(18), TiB <sub>2</sub> (3)	50	TiN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub> , AlN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4	TiN	90	60	Al(28), TiN(12)	50	TiN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub> , AlN
	5	TiN	90	63	Al(33), TiN(4)	50	TiN, AlB <sub>2</sub> , AlN
比較例	6	TiN	90	54	Al(20), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8), TiN(18)	50	TiN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実施例	7	ZrN	150	59	Al(15), AlN(5), TiN(16), HfN(5)	55	TiN, HfN, ZrN, AlB <sub>2</sub> , AlN, ZrB <sub>2</sub>
	8	ZrN	150	59	Al(15), AlB <sub>2</sub> (5), TiN(16), HfN(5)	55	TiN, HfN, ZrN, AlB <sub>2</sub> , AlN, ZrB <sub>2</sub>
	9	HfN	150	59	Al(15), AlN(5), TiN(16), HfN(5)	55	TiN, HfN, AlB <sub>2</sub> , AlN, HfB <sub>2</sub>

【0020】

【表2】

区分	No.	出発原料					焼結体	
		硬質粒子（被覆 cBN 粉末）			結合相 (完分中の wt %)	CBN 含有率 (vol %)		
		被覆 材質	被覆 膜厚 (nm)	完粉中の硬 質粒子の wt %				
比較例	10	TiN	50	50	Al(15), TiN(30), TiB <sub>2</sub> (5)	55	TiN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub> , AlN	
実施例	11	TiN	2000	80	Al(10), TiN(10)	45	TiN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub>	
比較例	12	TiN	2300	91	Al(5), TiN(4)	45	TiN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub>	
	13	TiN	2000	99.5	Al(0.5)	55	TiN, TiB <sub>2</sub>	
実施例	14	TiN	200	75	Al(4), Co(3), Ni(3), TiN(10), TaN(5)	60	TiN, TaN, AlB <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> B Ni <sub>2</sub> B, Ta <sub>2</sub> B	
	15	TiN	200	70	Al(8), Co(4), TiN(15), ZrN(3)	55	TiN, ZrN, AlB <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> B, Ti <sub>2</sub> B	
比較例	16	TiN	90	95	Al(3), TiN(2)	85	TiN, AlB <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub>	
	17	TiN	900	90	Al(5), TiN(5)	35	TiN, AlB <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub>	
実施例	18	TiN	1000	90	Al(2), TiN(5), ZrN(3)	50	TiN, ZrN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub>	

【0021】また、この焼結体を用いて切削用チップ (ISO規格: SNGN120808) を作製し、以下の条件で切削試験を行った。この結果を表3に示す。

被削材→SCM420の丸棒 (φ100×L 300mm) の外周に60度のV溝を等間隔に6本入れたもの

切削条件→切削速度: V=120m/min, 送り: f=0.1mm/rev, 切込み: d=0.2mm, 乾式

#### 【0022】

【表3】

区分	No	1km 切削時の 逃げ面摩耗量 (μm)	欠損に至るまでの 切削距離 (km)
実施例	1	—	0.3
	2	47	2.4
	3	49	2.3
	4	56	2.5
	5	56	2.4
実施例	6	61	1.5
	7	58	2.5
	8	55	2.3
	9	56	2.3
比較例	10	54	1.2
実施例	11	49	2.1
比較例	12	—	0.9
実施例	13	—	0.4
	14	63	2.8
	15	59	2.6
比較例	16	89	1.4
	17	—	0.9
実施例	18	52	2.3

【0023】比較例に比べ、実施例では耐摩耗性を損なうことなく、耐欠損性が50%以上向上していることがわかる。すなわち、結合相にAlの含有量が少ないNo.1、結

合相にAlの酸化物含有量が多いNo.6、被覆層の厚さが薄いNo.10、被覆層の厚さが厚いNo.12、完粉中の硬質粒子量の多いNo.13、cBN含有量が多いNo.16、cBN含有量が少

ないNo.17はいずれも実施例に比べて切削試験結果が劣っている。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明焼結体によ

れば、強度と韌性に優れた焼結体を得ることができ、フライス工具およびエンドミル工具に代表される切削工具の分野において長寿命の工具として利用されることが期待される。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 白石 順一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 中井 哲男

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内